

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10231345 A**(43) Date of publication of application: **02.09.98**

(51) Int. Cl.

C08G 18/42
C08J 9/02
(21) Application number: **09094814**(22) Date of filing: **28.03.97**(30) Priority: **16.12.96 JP 08353605**(71) Applicant: **TOYO TIRE & RUBBER CO LTD**
(72) Inventor:
INOUE ATSUSHI
HIROSE JUNJI
KASHIWABARA NAOTO
KOSHIRO AKIRA
(54) **PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject foam excellent in flame retardance, slight in amount of smoke in combustion, improved in processability without impairing dimensional stability and adhesiveness to a facial material even in the case of using an aqueous blowing agent, by using a specific amount of a prescribed polyol component.

SOLUTION: This foam is obtained by using (A) an isocyanate component (e.g. hexamethylene diisocyanate),

(B) a polyol component containing ≈ 5 wt.% of an aromatic polyester polyol (preferably, substantially ≈ 2 average number of functional groups) obtained from a terephthalic acid component (terephthalic acid or its mono- or diester) and a high-molecular weight polyol [e.g. a (co) polymerized polyol obtained by adding ethylene oxide and/or propylene oxide to an initiator] as the polyol component and (C) an aqueous blowing agent (preferably water alone or water in an amount corresponding to ≈ 80 vol.% in the whole blown gas of CO₂ as a blowing agent).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 231345

(43) 公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 08 G 18/42		C 08 G 18/42 F
C 08 J 9/02	C F F	C 08 J 9/02 C F F

審査請求 未請求 請求項の数 5

F D

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-94814
(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日
(31) 優先権主張番号 特願平8-353605
(32) 優先日 平8(1996)12月16日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003148
東洋ゴム工業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(72) 発明者 井上 敦之
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(72) 発明者 廣瀬 純司
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(72) 発明者 柏原 直人
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水系発泡剤を使用した場合にも優れた寸法安定性及び面材との接着性を損なうことなく、且つ難燃性に優れ、特に燃焼時に発煙量が少なく、また発泡成形時の加工性に優れるという特徴を有する硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を提供する。

【解決手段】 少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分及び発泡剤を用いて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオール成分としてテレフタル酸成分と高分子量ポリオールより得られる芳香族ポリエステルポリオールをポリオール成分中5重量%以上使用し、発泡剤として水系発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分及び発泡剤を用いて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオール成分としてテレフタル酸成分と高分子量ポリオールより得られる芳香族ポリエステルポリオールをポリオール成分中5重量%以上使用し、発泡剤として水系発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 芳香族ポリエステルポリオールの酸成分がテレフタル酸のジエステルである請求項1の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】 芳香族ポリエステルポリオールのポリオール成分である高分子量ポリオールが、開始剤にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加して得られる（共）重合ポリオールである請求項1の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】 高分子量ポリオールが、分子量500～3000で、2以上の官能基数のポリオールである請求項1の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】 高分子量ポリオールが、エチレンオキシド末端のポリオールである請求項3の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関し、更に詳しくは発泡剤として水系発泡剤を使用して寸法安定性及び面材との接着性に優れ、且つ難燃性に優れ、特に燃焼時に発煙量が少なく、また発泡成形時の加工性に優れるという特徴を有する硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、断熱特性の優れた硬質ポリウレタンフォームを製造する方法として、発泡剤としてトリクロロフルオロメタン（以下、CFC-11と略記する）を用いる方法が公知である。しかし、環境破壊として問題となつているオゾン層破壊の原因の一つとされているフロン（CFC-11を含む）の削減及び撤廃が実施されようとしている。そのため、水系発泡剤による発泡が注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、水系発泡剤を用い、ポリオールとしてプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、蔗糖等を開始剤とするポリエーテルポリオールを用いた場合、従来のCFC-11を用いて発泡したフォームに比べ、

イ）寸法安定性、熱伝導率等が著しく悪化する、

ロ）面材との接着性が悪化する等、の問題が生じる。ま

た水系発泡剤を用いる方法では難燃性がフロン発泡系のレベルまで達することは困難であった。さらに難燃性を得るために芳香族系のポリエステルポリオールが用いられ、一般的にはフタル酸系（フタル酸と低分子のグリコールとのポリエステルポリオール）が使用され、また場合によりテレフタル酸系のポリエステルポリオール（低分子グリコール使用）も使用されている。しかしながらこれらの芳香族系ポリエステルポリオールでは難燃性、特に発煙量の点で十分な特性が得られず、この原因は低分子グリコールを用いることにある。またフタル酸系、テレフタル酸系とも、そのままでは粘度が高く、加工性が悪いので汎用のポリオールを併用せざるを得ず、そのために難燃性が低下するという問題点があった。

【0004】 本発明の目的は水系発泡剤を使用した場合にも優れた寸法安定性及び面材との接着性を損なうことなく、且つ難燃性に優れ、特に燃焼時に発煙量が少なく、また発泡成形時の加工性に優れるという特徴を有する硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分及び発泡剤を用いて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオール成分としてテレフタル酸成分と高分子量ポリオールより得られる芳香族ポリエステルポリオールをポリオール成分中5重量%以上使用し、発泡剤として水系発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法に係る。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明においてイソシアネート成分としては、公知の各種多官能性の脂肪族、脂環族及び芳香族イソシアネートを使用でき、例えばヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）、2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、オルトトルイジンジイソシアネート（TODI）、ナフチレンジイソシアネート（NDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、リジンジイソシアネート（LDI）などが挙げられる。更にこれらのイソシアネート成分の少なくとも2種以上の混合物を使用することも可能である。

【0007】 本発明において芳香族ポリエステルポリオールとしては官能基数が2以上のテレフタル酸系の多官能性のものが好ましく、特にテレフタル酸成分と高分子量ポリオールから得られる平均官能基数が実質的に2以上の芳香族ポリエステルポリオールが好ましい。

【0008】 上記においてテレフタル酸成分としてはテレフタル酸又はそのモノ又はジエステル等が挙げられ

る。また高分子量ポリオールとしては、開始剤にエチレンオキシド (EO) 及び/又はプロピレンオキシド (PO) を付加して得られる (共) 重合ポリオール例示できる。開始剤としては、蔗糖、ソルビトール、メチルグルコシド、エチレンジアミン、トルレンジアミン、ジアニリノメタン、メタキシレンジアミン等の少なくとも1種を使用することができる。尚、本発明においてEOが付加された後、POが付加されたポリエーテルポリオールは、EOを付加後、POを付加しても得られるが、EOが優先的に付加するため、該混合物を用いて付加反応を行っても良い。

【0009】本発明においては上記芳香族ポリエステルポリオールをポリオール成分中5重量%以上、好ましくは5~100重量%、特に好ましくは20~90重量%使用する。上記特定のポリオール以外に通常のポリオールを好ましくは95重量%以下、特に好ましくは10~80重量%併用することが可能で、かかるポリオールとしては各種の公知の硬質ウレタン用ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオールが使用できる。ポリエーテルポリオールとしては、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、シユクロース等を開始剤とするポリエーテルポリオール等が例示でき、ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ブラシリン酸等の炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを酸成分とし、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等の炭素数1~6の脂肪族ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のエーテルグリコール、スピログリコール類、N-メチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミンなどをポリオール成分とするポリエステルポリオールあるいはポリカプロラクトンポリオール等を用いることができ、具体例としては例えばポリエチレンアジペートポリオール、ポリブチレンアジペートポリオール、ポリエチレンプロピレンアジペートポリオール等のアジペート系ポリオール、テレフタル酸系ポリオール (例、東洋紡績、商品名バイロンRUX、バイロンRV-200

【0010】本発明においては上記テレフタル酸系ポリエステルポリオールを用いることでイソシアネートとの反応性の増加が、従来のポリオールに比べ改良されるため、熱伝導率、面材との接着性が改善され、これが多官能 (2官能以上) のとき、更に面材との接着性が改善される。更に、このエーテル系ポリオールとして、重合開

始剤にまずエチレンオキシド (EO) が付加され、次いでプロピレンオキシド (PO) が付加されたポリオールを用いると、POだけの付加物に比べ、水との分散性が良好になり、細かいセル構造のフォームが製造可能となり、低収縮化を達成することができる。またテレフタル酸系ポリエステルポリオールを用いると他の異性体に比べ反応性が高く、未反応イソシアネート量を低下させることができ、また、ポリマー鎖間の凝集力の増加により、熱分解性が低くなることにより発煙量が少なくなる。

【0011】次に本発明では上記成分以外に、必要に応じて鎖伸長剤、整泡剤、触媒、難燃剤、可塑剤等を添加することもできる。鎖伸長剤としては例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等のアミノアルコールなど、整泡剤としては例えばSH-193 (東レ・ダウコーニングシリコン)、L-5340 (ユニオンカーバイド製) 等のシリコン系整泡剤など、触媒としては例えばイソシアネート基の三量化反応を促進する公知の触媒、例えば酪酸カリウム、オクチル酸カリウム等の有機金属触媒、各種アミン触媒など、難燃剤としては例えばトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・β-ジクロロプロピルホスフェート等のハロゲン含有リン化合物、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム等の無機化合物など、可塑剤としては例えばジメチルフタレート (DMP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジ-2-エチルヘキシルフタレート (DOP)、トリブチルホスフェートなどを挙げるができる。

【0012】本発明において発泡剤としては水単独、または全発泡ガス中80vol%以上がCO₂に相当する量の水を使用するのが好ましい。水以外の発泡剤としては例えばジクロロトリフルオロエタン (HCFC-123)、ジクロロフルオロエタン (HCFC-141b)、クロロジフルオロメタン (HCFC-22)、テトラフルオロエタン (HFC-134a) などを挙げるができる。水の量を全発泡ガス中80vol%以上がCO₂に相当する量としたのは、水発泡系を狙いとしたためである。本発明においてイソシアネート成分のイソシアネート基とポリオール成分の水酸基の比であるNC Oインデックス (NCO/OHの当量比) は、1~10、好ましくは2~6の範囲が良い。この範囲ではヌレート化反応が促進され、未反応のNCO基の存在も少なくすることができるからである。尚、本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造は通常公知の方法に従って行うことができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて説明する。

【0014】実施例1～11及び比較例1～3

表1～5に記載の各成分を用いて硬質ポリウレタンフォームを得た。即ち、先ず表1～5に示す配合液を作り、これをイソシアネートと急速混合し、寸法200×200×150mmの縦型モールドへ直ちに注入し、自由発泡させて硬質ポリウレタンフォームを製造した。得られたフォームの特性を表1～5に示す。

評価基準

T16：煙濃度(Ds)値が16の値を示すまでにかかる時間。

Ds値16では光の透過率が75%であり、視界の限界とされている。

TDm：煙濃度(Ds)が最大値を示すまでにかかる時間。

Dm-1 (corr)：煙濃度(Ds)最大値の補正值 $Dm (corr) = Dm - Dc$

Dm：最大煙濃度

Dc：測定終了後、煙の排気が終わっても煙濃度センサーの値はゼロにならない。このときの残煙濃度

Dm-2 (corr) 35kg/m³換算：

$Dm (corr) 35kg/m^3 \text{換算} = Dm (corr) \div \text{実フォーム密度 (kg/m}^3) \times 35 (kg/m^3)$

加熱減量：燃焼試験後のサンプルの減少重量比 (%)

(2) 加工性

ハンドミックスにより自由発泡させた硬質ウレタンフォームにおいて、フォーム内に攪拌不良により生じた不均一部の存在の有無により判断し、不均一部が有る場合を×、無い場合を○で示した。

【0016】尚、表において各成分の詳細は以下の通りである。

ポリメリックMDI：日本ポリウレタン製、NCO (%) 31.3%

ポリオールA：メチルグルコシドを開始剤にエチレンオキサイド付加させたポリエーテルポリオール（武田薬品製、水酸基価291mgKOH/g）とテレフタル酸ジオキチルのエステル交換反応により合成されたポリエステルポリオール、水酸基価170mgKOH/g

ポリオールB：メチルグルコシドを開始剤にエチレンオキサイド付加させたポリエーテルポリオール（武田薬品製、水酸基価291mgKOH/g）とテレフタル酸ジオ

*【0015】尚、各特性は次のようにして測定した。

(1) 難燃性

試験法

ASTM-E662 試験法

測定装置

発煙性試験装置 NBS（東洋精機製 No. 627）

サンプル寸法

* 75mm×75mm×10mm

クチルのエステル交換反応により合成されたポリエステルポリオール、水酸基価199mgKOH/g

ポリオールC：シュークロース（開始剤）にプロピレンオキサイドを付加させた汎用ポリオール（水酸基価300mgKOH/g）

ポリオールD：ショートグリコール（ジエチレングリコール）とフタル酸により合成されたポリエステルポリオール（水酸基価260mgKOH/g）

30 ポリオールE：ショートグリコール（ジエチレングリコール）とテレフタル酸により合成されたポリエステルポリオール（水酸基価240mgKOH/g）

可塑剤：トリブチルホスフェート（大八化学製）

整泡剤：L-5340（ユニオンカーバイド製）

触媒：オクチル酸カリウム（ペルロン製）

【0017】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
A	ポリオールA	100		
	ポリオールB		100	100
	ポリオールC			
	ポリオールD			
	ポリオールE			
	可塑剤	10	10	10
	整泡剤	4	4	4
	触媒	4	4	4
液	H ₂ O	5	7.02	5.5
B	ポリメリッケーMDI	277.2	297.0	332.8
液	NCO index	4.98	4.04	5.27
物 性	密度 (kg/m ³)	35.9	27.5	35.5
	独泡率 (%)	97	87	94
燃 焼 性	T16	5'25"	5'28"	5'17"
	TD ₂	19'15"	17'32"	18'00"
	D ₂ -1 (corr)	17	15	14
	D ₂ -2 (corr)	15	20	14
	加熱減量 (%)	38.5	33.6	33.6
加工性		○	○	○

【0018】

【表2】

		実施例4	実施例5	実施例6
A	ポリオールA	5	20	60
	ポリオールB			
	ポリオールC			
	ポリオールD	95	80	40
	ポリオールE			
	可塑剤	10	10	10
	整泡剤	4	4	4
	触媒	4	4	4
H ₂ O		5	5	5
B	ポリメリック-MDI	277.2	277.2	277.2
液	NCO index	3.32	3.50	4.11
物 性	密度 (kg/m ³)	32.3	31.8	34.8
	独泡率 (%)	94	97	97
燃 焼 性	T16	2'46"	4'30"	5'53"
	TD _α	18'57"	18'45"	19'33"
	D _m -1 (corr)	19	16	15
	D _m -2 (corr)	21	18	15
	加熱減量 (%)	42.0	42.0	38.9
加工性		○	○	○

【0019】

【表3】

		実施例7	実施例8	実施例9
A	ポリオールA			
	ポリオールB	20	60	5
	ポリオールC			95
	ポリオールD	80	40	
	ポリオールE			
	可塑剤	10	10	10
	液 整泡剤	4	4	4
	触媒	4	4	5
	H ₂ O	7	7	5
B	ポリメリック-MDI	305.1	300.9	277.2
液	NCO index	3.39	3.68	2.87
物	密度 (kg/m ³)	27.6	27.0	34.3
	独泡率 (%)	85	82	93
燃	T16	2'00"	5'19"	3'18"
	TD _m	15'18"	17'30"	16'00"
	D _m -1 (corr)	19	15	22
	D _m -2 (corr)	24	20	22
	加熱減量 (%)	35.1	34.0	43.0
性	加工性	○	○	○

【0020】
【表4】

		実施例10	実施例11
30	A		
	ポリオールA		
	ポリオールB	20	60
	ポリオールC	80	40
	ポリオールD		
	ポリオールE		
	可塑剤	10	10
	液 整泡剤	4	4
	触媒	4.5	4
	H ₂ O	5	5
40	B		
	ポリメリック-MDI	277.2	277.2
	液 NCO index	3.03	3.54
物	密度 (kg/m ³)	35.7	38.7
	性 独泡率 (%)	91	95
燃	T16	2'54"	3'50"
	TD _m	18'36"	19'12"
	D _m -1 (corr)	22	21
	D _m -2 (corr)	22	19
	加熱減量 (%)	41.0	39.0
50	加工性	○	○

【0021】

* * 【表5】

		比較例1	比較例2	比較例3
A	ポリオールA	100	100	100
	ポリオールB			
	ポリオールC			
	ポリオールD			
	ポリオールE	10	10	10
	可塑剤			
	整泡剤			
	触媒			
液	H ₂ O	5	5.5	5.5
B	ポリメリック-MD I	277.2	332.9	332.7
液	NCO index	2.83	4.03	4.37
物	密度 (kg/m ³)	34.8	36.3	38.7
	独泡率 (%)	90	93	94
燃	T16	2'29"	0'37"	4'20"
	TDm	15'00"	12'06"	16'18"
	Dm-1 (corr)	30	25	17
	Dm-2 (corr)	28	24	15
	加熱減量 (%)	45.0	43.0	42.6
加工性		○	×	×

【0022】

【発明の効果】本発明の方法によれば、水系発泡剤を使用した場合にも優れた寸法安定性及び面材との接着性を損なうことなく硬質ポリウレタンフォームを製造することができ、又、通常のポリエーテルポリオールを用いる※

※場合に比べて低い熱伝導率の硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。また本発明の硬質ポリウレタンフォームは難燃性において極めて優れており、特に燃焼時に発煙量が少なく、また発泡成形時の加工性に優れるという特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 小城 暁
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内